

L6 ANSWER 17 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS
* Full-text

AN 115:18282 HCA

TI Organic nonlinear optical material

IN Takeya, Yutaka; Matsuzawa, Hiroshi; Iwata, Kacru

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 24 PP.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
--	------------	------	------	-----------------	------

PI	JP 02254425	A2	19901015	JP 1989-74875	19890329
----	-------------	----	----------	---------------	----------

AB The title nonlinear optical material is a salt or amide obtained by reacting an α -cyanocarboxylic acid contg. a conjugated double bond(s) with an optically active amine. The material has improved 2nd harmonic generation capability and is useful in optical switches, memories, and bistable devices.

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-254425

⑫ Int. Cl. 5

G 02 F 1/35

識別記号

504

序内整理番号

7348-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全24頁)

⑭ 発明の名称

有機非線形光学材料

⑮ 特願 平1-74875

⑯ 出願 平1(1989)3月29日

⑰ 発明者 竹谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内

⑰ 発明者 松沢 博志

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内

⑰ 発明者 岩田 熙

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内

⑰ 出願人 帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

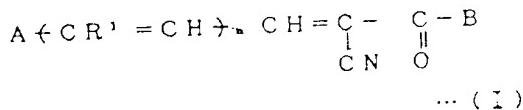
⑯ 代理人 弁理士 前田 純博

明 申 し 書

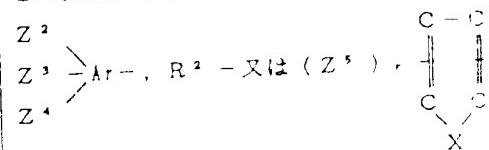
1. 発明の名称

有機非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I) で表わされることを特徴とする
非線形光学材料。

ここで R^1 は $-H$ 又は $-CH_2$; n は $0, 1, 2$ の整数を示し、 A は $Z^1 - Ar -$ 、



を示す。

 Ar は炭素数6～14の芳香族基を表わし、

Z^1 は $H -$, $R^5 R^6 N -$, $R^7 O -$, $R^8 S -$, $N C -$, $R^9 O CO -$, $R^{10} COO -$, $O_2 N -$, $R^{11} R^{12} NOC -$, $R^{13} CO (R^{14}) N -$, 又は $R^{15} -$ の一種を表わす。
 Z^2 , Z^3 , Z^4 の少くとも1個は $-H$ を示し、残りは各々独立に $R^{16} O -$, $R^{17} R^{18} N -$, $R^{19} S -$, $O_2 N -$, 或いは2個の R^{16} が $R^{20} CH_2$ と結ばれる基を表わす。又、式中 R^2 は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基を示し、 $R^3 \sim R^{20}$ は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

Z^5 は、 $H -$, $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、 $O_2 N -$, $R^{21} O -$, $R^{22} S -$, $N C -$, 或いは $R^{23} R^{24} N -$ の一種を示す。

R^{21} から R^{24} は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

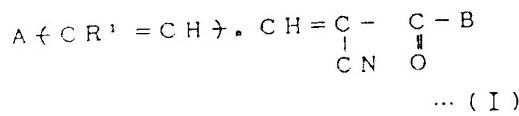
X は $-S -$, $-O -$, $>N R^{25}$ の一種を示し、 r は $0, 1, 2, 3$ の整数で R^{26} は $H -$ 又は $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基を示す。

B は $-OH$, 光学活性アミン、又は

・ $\text{NR}^4 \cdot \text{Y}$ で示される基を表わす

ここで R^4 は水素又は一重結合を示し、 Y は $-\text{CH}_2-$ や $\text{CQ}^1 \text{Q}^2 \text{Q}^3$ (ここで P は O 又は S 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 は各々異なり、 $-\text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CO}$ 、 $-\text{OR}^{25}$ 、 $-\text{CNR}^{26}\text{R}^{27}$ 、($\text{R}^{25} \sim \text{R}^{27}$ は $-\text{H}$ 、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の炭化水素基を示す) 戒いは α -アミノ酸骨格からアミノ基を除いた残基; 或いは $-\text{CQ}^1 \text{Q}^2 \text{Q}^3$ で、 Q^1 及び Q^3 は Q^1 、 Q^2 、 Q^3 と同一で Q^2 は $-\text{(CH}_2\text{)}_{1 \sim 4}$ を示し、1 個の結合は R^4 と結ばれるものであることを示す。

(2) 一般式(I)が



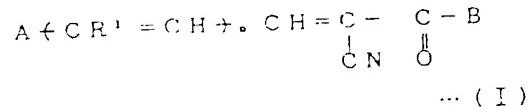
式中、 R^1 は $\text{H}-$ を示し、 A は $\text{Z}^1 - \text{Ar}-$ を示す。

但し、 Ar は炭素数 6 ~ 14 の芳香族基を表わし、 Z^1 は $\text{H}-$ 、 $\text{R}^5 \text{R}^6 \text{N}-$ 、 $\text{R}^7 \text{O}-$ 、 $\text{R}^8 \text{S}-$ 、 $\text{NC}-$ 、 $\text{R}^9 \text{OCO}-$ 、 $\text{R}^{10}\text{COO}-$ 、 $\text{O}_2\text{N}-$ 、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{NOOC}-$ 、 R^{13}CO (R^{14}) $\text{N}-$ 、又は $\text{R}^{15}-$ の一種を表わす。

B は $-\text{OH}$ 、光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1- α -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシンを示す。

で表わされることを特徴とする請求項 1 記載の非線形光学材料。

(3) 一般式(I)が



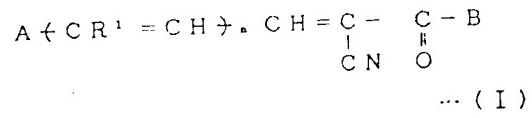
式中、 R^1 は $\text{H}-$ を示し、 A は $\text{Z}^1 - \text{Ar}-$ を示す。

但し、 Ar は炭素数 6 ~ 14 の芳香族基を表わし、 Z^1 は $\text{H}-$ 、 $\text{R}^5 \text{R}^6 \text{N}-$ 、 $\text{R}^7 \text{O}-$ 、 $\text{R}^8 \text{S}-$ 、 $\text{NC}-$ 、 $\text{R}^9 \text{OCO}-$ 、 $\text{R}^{10}\text{COO}-$ 、 $\text{O}_2\text{N}-$ 、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{NOOC}-$ 、 R^{13}CO (R^{14}) $\text{N}-$ 、又は $\text{R}^{15}-$ の一種を表わす。

B は $-\text{OH}$ 、光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-(P -ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ペニジール-1-プロパノール、1-(N -ジメチルアミノ)-1-フェニル-1-ビセルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項 1 記載の非線形光学材料。

(4) 一般式(I)が



式中、 R^1 は $-\text{H}$ を示し、 A は

Z^2
 Z^3 $\not\equiv$ $\text{Ar}-$ を示す。
 Z^4

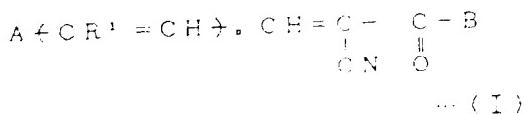
式中 Ar は炭素数 6 ~ 14 の芳香族基を示し、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 の少くとも 1 個は $-\text{H}$ を示し、残りは各々独立に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{R}^{16}\text{O}-$ 、 $\text{R}^{17}\text{R}^{18}\text{N}-$ 、 $\text{R}^{19}\text{S}-$ 、 $\text{O}_2\text{N}-$ 基を表わす。

B は、 $-\text{OH}$ 、光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-(P -ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ペニジール-1-プロパノール、1-(N ,

N-ジメチルアミノ-1-フェニルアロビン
ルアミンの一種を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の
非線形光学材料。

(5) 一般式(I)が、



式中、R¹は-Hを示し、Aは

Z²
Z³ Ar-を示す。
Z⁴

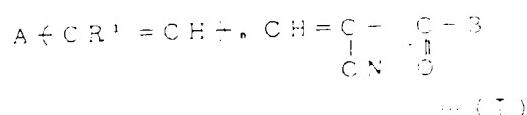
式中Arは炭素数6～14の芳香族基を示し、
Z²、Z³、Z⁴の少くとも1個は-Hを示し、残りは各々独立に、C₁～C₁₀アルキル
基、R¹⁶O-、R¹⁷R¹⁸N-、R¹⁹S-、
O₂N-基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学

活性アミンは、1-アセチルエチルアミン、1- α -ナフチルアミン、1-フェニル-2-
-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-
-アミノプロパン、ブルシングの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の
非線形光学材料。

(6) 一般式(I)が

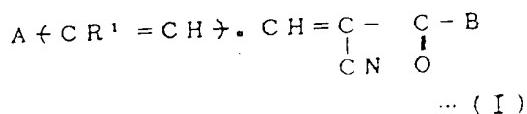


式中、R¹はH-を示し、AはZ¹-Ar-を
示す。

但し、Arは炭素数6～14の芳香族基を表わし、
Z¹はH-、R⁶N-、R⁷O-、R⁸
S-、NC-、R⁹OCO-、R¹⁰COO-、
O₂N-、R¹¹R¹²NOC-、R¹³CO
(R¹⁴)N-、又はR¹⁵-の一種を表わす。
Bは-NR⁴Yを示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の
非線形光学材料。

(7) 一般式(I)が

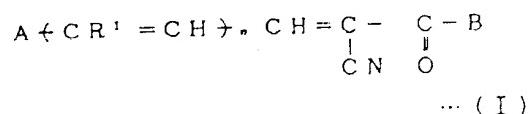


式中、R¹はH-を示し、AはZ¹-Ar-を
示す。

但し、Arは炭素数6～14の芳香族基を表わし、
Z¹はH-、R⁵R⁶N-、R⁷O-、R⁸
S-、NC-、R⁹OCO-、R¹⁰COO-、
O₂N-、R¹¹R¹²NOC-、R¹³CO
(R¹⁴)N-、又はR¹⁵-の一種を表わす。
Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活
性アミンは、 α -アミノ酸及びそれからの誘
導体を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の
非線形光学材料。

(8) 一般式(I)が



式中、R¹はH-を示し、Aは

Z²
Z³ Ar-を示す。
Z⁴

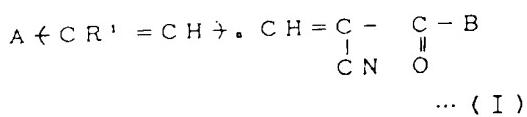
式中Arは炭素数6～14の芳香族基を示し、
Z²、Z³、Z⁴の1つは水素又はC₁～
C₆のアルキル基を示し、残りはArの
隣接位置同志を、ジオキシメチレン結合
で結ばれる基を示す。

Bは-OH・光学活性アミン又は-NR⁴Y
を示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニ
ルエチルアミン、1- α -ナフチルアミン、
1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-
フェニル-2-アミノプロパン、ブルシング、

2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブロバノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1-ブロバンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-ブロバノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-ブロビルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(9) 一般式(I)が

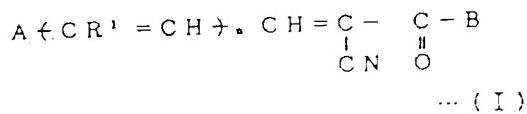


式中、R¹はCH₃又はH-を示し、AはH-又はC₁～C₁₂のアルキル基を示す。

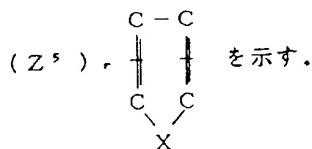
Bは-OH・光学活性アミンを示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミ

ン、1-α-ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシン、2-アミノ-1-ブロバノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1-ブロバンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-ブロバノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-ブロビルアミンの一種を示す。で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(10) 一般式(I)が



式中、R¹は-Hを示し、Aは



Z⁵は、H-, C₁～C₈のアルキル基、O₂N-, R²¹O-, R²²S-, NC-, 或いはR²³R²⁴N-の一種を示す。R²¹からR²⁴はH-, 又はC₁～C₁₀の炭化水素基を示す。

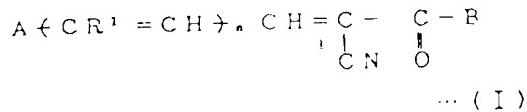
Xは、-S-, -O-, >NR²⁰の一種を示し、rは0, 1, 2, 3の整数で、R²⁰はH-又はC₁～C₈の炭化水素基を示す。

Bは-OH・光学活性アミン又は-NR⁴Yを示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1-α-ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシン、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-ブロバノール、2-アミノ-1-ブロバノ

ール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1-ブロバンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-ブロバノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-ブロビルアミン又はα-アミノ酸及びそれらの誘導体の一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(11) 一般式(I)が



式中、R¹は-Hを示し、Aは

Z²

Z³Ar-を示す。

Z⁴

式中Arは炭素数6～14の芳香族基を示し、

Z^2 , Z^3 , Z^4 の少なくとも個は一員を示し、残りは各々独立に $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $R^{14}O^-$, $R^{17}R^{18}N^-$, $R^{19}S^-$, O_2N 基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは α -アミノ酸及びそれからの誘導体を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

3. 発明の詳細な説明

{技術分野}

本発明は、光データ／情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子などのための、第2高調波発生能を増大させた新規な非線形光学材料に関する。

詳しくは共役二重結合を有する α -シアノカルボン酸と光学活性アミンとを反応させて得られる塩からなる材料に関する。

{従来技術}

大きいなどの難点から、所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うこと等の欠点があった。

近年、これらの無機系材料に対して有機物の応用が興味を持たれるようになってきた。これは、有機物の応答が主として π 電子分極に準拠するために、非線形効果が大きく、且つ応答速度も大きいことが、確かめられ報告されている。例えば、エイシーエスシンポジウムシリーズ233巻(ACS Symposium Series Vol. 233, 1983) シュムラ及びジスの編集によるノンリニア・オプティカルマテリアルズ・オブ・オーガニック・モレキュールズ・アンド・クリスタルズ(Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, D.S. Chemla, and J. Zysss edited, Academic Press, 1987)等に数多くの研究例が報告されている。本発明で主として問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子、または、結晶で対称中心が存在すると顯在化しない。この理由のために、有機物の場合、分子レベルでは、大きな非線形光学効果を発現する構造を有し

非線形光学効果とは、例えば、レーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電場の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの三次以上の高次の効果が表われることを指す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を $1/2$ の波長変換する第2高調波発生、一種類の波長の光を2種類の光に変換させるバラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合、などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ／情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。

一般に、この分野においては、LiNbO₃を中心とする無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数が余り大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が

ていても、実用形態として第2高調波発生を用いるためには、結晶、あるいは、固体状にしなければならないが、そのように固体化の段階では反転対称性の構造が優先的に形成されることが多く、このために光学素子として非線形光学効果が発現されないという問題があった。

{目的}

本発明の最大の目的は、種々の非線形光学素子のための、第2高調波発生能を増大させた、分子分極能が高く、且つ反転対称性のない結晶性化合物を提供することにある。

{発明の開示}

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、且つその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、共役長さが長くなると吸収極大は長波長側に移り、入射光の $1/2$ 波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは、熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延

長することは、有利でないことが多い。

そこで、発明者らは統意検討した結果、下記一般式(I)で示されるように同一炭素上にカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸収性の大きい基と、更に適当な長さの二重結合共役連鎖による双極子モーメントの増大をはかり、更には共役結合の他端に適宜芳香族又は脂肪族基を導入することで、極性の増大をはかることが可能となることを見出した。例えば、芳香族基としてベンゼンを用い、そのベンゼン核に種々の置換基を導入することで上に述べた各種の効果が相乗され、分子分極を増大させた化合物となり、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待される。

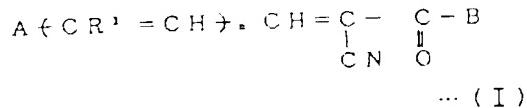
且つ、共役長さを適当に選ぶことで、例えば第2高調波光吸収による光損傷、又は物理的、化学的ダメージを低く抑えることができる。

しかしながら、実際にはその分子分極の大きさのためや、カルボン酸同志の水素結合の効果の結果などから反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生は観測されないことが多い。一般

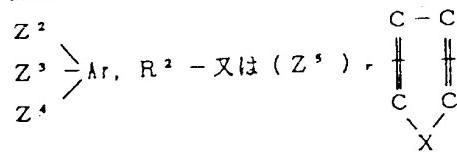
に、結晶構造を制御することは困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶を作成するのは難しい。従って、分子レベルで大きな非線形感受率を有することが予測されながら、第2高調波発生材料としては有効でなくなる例が多い。

本発明者は銳意研究の結果、上述の分極の高いカルボン酸に光学活性アミンを塩基性物質として用いることで、その光学活性の不整構造をカルボン酸塩として導入。あるいは光学活性アミンをアミド誘導体として導入した結果、反転対称中心のない構造を作成することができるのを見出し、本発明に到達した。この結果、分子レベルでの大きな非線形感受率を、そのまま結晶構造として発現させることができ、本技術分野への応用の寄与は大きいものと考えられる。

即ち本発明は、一般式(I)で表わされることを特徴とする非線形光学材料に関する。



ここでR¹は-H又は-CH_n；nは0, 1, 2の整数を示し、AはZ¹-Ar-、



を示す。

Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、Z¹はH-, R³R⁴N-, R⁷O-, R⁸S-, NC-, R⁹OCO-, R¹⁰COO-, O₂N-, R¹¹R¹²NOC-, R¹³CO(R¹⁴)N-, 又はR¹⁵-；の一種を表わす。

Z², Z³, Z⁴の少くとも1個は-Hを示し、残りは各々独立にC₁~C₁₀のアルキル基、R¹⁶O-, R¹⁷R¹⁸N-, R¹⁹S-, O₂N-或いは2個のR¹⁶がR²⁰CH-でひと結ばれる基を表わす。

又、式中R²はH-又はC₁~C₁₂のアルキル基を示し、R⁵~R²⁰はH-又はC₁~C₁₀の炭化水素基を示す。

Z⁵は、H-, C₁~C₁₀のアルキル基、

O₂N-, R²¹O-, R²²S-, NC-, 或いはR²³R²⁴N-の一種を示す。

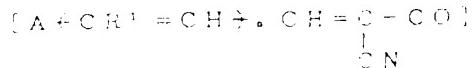
R²¹からR²⁴はH-又はC₁~C₁₀の炭化水素基を示す。

Xは-S-, -O-, >NR²⁸の一種を示し、rは0, 1, 2, 3の整数でR²⁸はH-又はC₁~C₁₀の炭化水素基を示す。

Bは-OH-光学活性アミン、又は-NR⁴Yで示される。

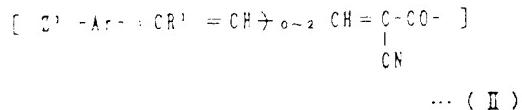
ここでR⁴は水素又は一重結合を示し、Yは-(CH₂)_nCQ¹Q²Q³、ここでpは0又は1, Q¹, Q², Q³は各々異なり、-H, C₁~C₅のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、-OH, -CH₂OH, -COOR²⁵, -CNR²⁶R²⁷, (R²⁸~R²⁷は-H, 又はC₁~C₁₀の炭化水素基を示す)；或いはα-アミノ酸骨格からアミノ基を除いた残基；或いは-CQ⁴Q⁵Q⁶で、Q⁴及びQ⁵はQ¹, Q², Q³と同一でQ⁶は-(CH₂)_nを示し、1個の結合はR⁴と結ばれるものであることを示す。

かかる。化粧物群(Ⅰ)の基本骨格のうち、



残基を、以下の(Ⅱ)～(Ⅶ)の残基に分割して示すことができる。

一般式(Ⅱ)



一般式(Ⅱ)において、R¹がH、Z¹がR⁵R⁶N、R⁷O-、R⁸S-、NC-、O₂N-、R⁹OCO-、R¹⁰COO-、R¹¹R¹²NOC-、R¹³CO(R¹⁴)N-、又はR¹⁵-、(R⁵～R¹⁵は、水素又はC₁～C₂₀の炭化水素基を示す)であり、ArはC₆～C₁₄の炭素を含む芳香族基である。これらの官能基は、分子構

造内での分極を増幅し、第2高調波発生能の増大に寄与する。かかる観点から、置換位置は-C(H)=CH-に対して1,4位、または2,6位のようにp-位、または、ヘリ位に在することが最も望ましいが、分極の増大効果があれば必ずしも本置換位置のみが有効であることではない。

かかる残基(Ⅱ)を基本骨格とするカルボン酸としては、

3-(フェニル-2-シアノプロペニル酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジアロビルアミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノプロ

ベン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブロビルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ベンチルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-n-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブロビルチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-n-ベンチルチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-デカノチオフェニル)-2-シアノプロペニ酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、3-(p-シアノフェニル)-2-シアノプロペ

ン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブロビルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブロビオニルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロペニ酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジアロビルアミドフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロペニ酸、3-(p-ジアロビルアミドフェニル)-2-シア

アノアロベン酸、3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-アロビオニルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ペンチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-デカンフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体で表わされる置換フェニル 2-シアノプロベン酸誘導体。

2-シアノ-5-フェニル2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)

2-シアノ-5-(p-アロビルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-

-ジエチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルチオフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビオニルアミノフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルフェニル)-2,4-ペントジエン酸、2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2,4-ペントジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

で表わされる置換フェニル-2-シアノ-2-
ヘテラジエニル誘導体、

2-シアノ-7-コエニル-2,4,6-ヘプタトリ
エン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノ
フェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シ
アノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,
4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-
ジエチロビニルアミノフェニル)-2,4,6-
ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチ
ルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリ
エン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルア
ミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、
2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-
-, o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(
p-エチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタ
トリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブロピルオ
キシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2
-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-
2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-
-, o-置換誘導体、

-置換誘導体、
2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(
p-ブロピオニルオキシフェニル)-2,4,6-
ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタ
ノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリ
エン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、2
-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(
p-ジエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘ
プタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブ
チルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリ
エン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチ
ルアミドフェニル)-2,4,6-ヘ
プタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置
換誘導体、

2-シアノ-7-(p-エトロフェニル)-2,4,
6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置

o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-
2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(
p-エチルチオフェニル)-2,4,6-ヘプタ
トリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブロピルチ
オフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シ
アノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2,4,6-
ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-
置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2,4,
6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置
換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニル
フェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シ
アノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニ
ル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7
(p-ブロピルオキシカルボニルフェニル)
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(
p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,
6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-

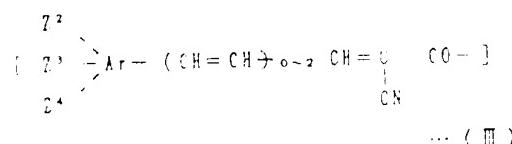
換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,4,
6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-
エチルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、
2-シアノ-7-(p-ブロピルフェニル)-2,
4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-,
o-置換誘導体、

で表わされるフェニル置換 2,4,6-ヘプタトリ
エン酸誘導体

等を挙げることができる。

更なる好ましい残基として、一般式 (III) を示
すことができる。



ここで Ar は炭素数 6 ~ 14 の芳香族基を表わし、
Z¹, Z², Z³, Z⁴ の少なくとも 1 個は -CH= を示し、

残りは各々独立に H- , C- , O- の形のカルボン酸
 R^1CO , $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-$, $\text{R}^1\text{S}-$, $\text{O}_2\text{N}-$ を
 示す。

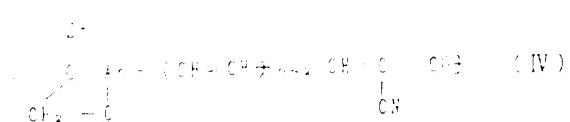
かかる残基(Ⅲ)を基本骨格にするカルボン酸として、3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジアロビルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジエトキシアフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジアロビルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジアロビルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジエチルトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジアロビルチオフェニル)-2-シアノプロベ

1-ペントジエン酸、5-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(3,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(3,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(3,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、5-(2,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4-ペントジエン酸、7-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジプロピルオキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジ

ナ酸、3-(3,4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノ-1-プロベン酸、3-(3,4-ジプロビルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジメチルフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジプロビルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3,4-ジエトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2,4-ジエトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、5-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジプロビルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸

エチルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (2,4 - ジプロピルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (3,4 - ジメチルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (3,4 - ジエチルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、6 - (3,4 - ジプロピルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (2,4 - ジメチルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (2,4 - ジエチルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (2,4 - ジプロピルチオフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、6 - (3,4 - ジニトロフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸、7 - (2,4 - ジニトロフェニル) - 2 - シアノ - 2,4,6 - ヘキサトリエン酸等を挙げることができる。

別の好ましい残基として一般式 (IV) がある。



ここで Z^2 は H - または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表わし、 n は炭素数 6 ~ 14 の芦香族基を示す。

かかる一般式(IV)を基本骨格とするカルボン酸として、

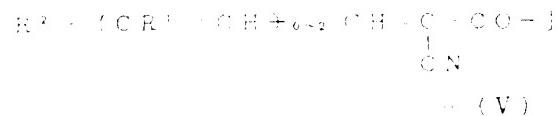
3-(3,4-ジオキシメチレンフェニル)-2-シアノプロベン酸、2-シアノ-5-(3,4-ジオキシメチレンフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-7-(3,4-ジオキシメチレンフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、3-(3,4-ジオキシメチレン-6-アロビルフェニル)-2-シアノブロム酸、2-シアノ-5-(3,4-ジオキシメチレン-6-アロビルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-7-(3,4-ジオキシメチレン-6-アロビルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、等のビペロノイル誘導体を挙げることができる。

2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ベンチル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘキシル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘプチル)-2,4-ペンタジエン酸で表わされる5-アルキル置換 2,4-ペンタジエン酸誘導体

2-シアノ-5-メチル-2,4-ヘキサジエン酸、
 2-シアノ-5-(n-アロビル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ブチル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ペンチル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘキシル)-2,4-ヘキサジエン酸、
 2-シアノ-5-(n-ヘプチル)-2,4-ヘキサジエン酸で表わされるラーアルキル置換 2,4-ヘキサジエン酸誘導体

2-シアノ-7-(メチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-プロピル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ブチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ペンキル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸

更に別の酸基をもつて一般式 (V) を示すことができる。



ここで、R¹ は H- または C₁H₂- 、 R² は C₁ ~ C₁₂ のアルキル基を示す。

かかるカルボン酸としては、

3-フェニル-2-シアノプロベン酸、3-(n-ブロビル)-2-シアノプロベン酸、3-(エチル)-2-シアノプロベン酸、3-(メチル)-2-シアノプロベン酸、3-(n-ブチル)-2-シアノプロベン酸、3-(n-ベンチル)-2-シアノプロベン酸で表わされる3-アルキル置換2-シアノプロベン酸誘導体

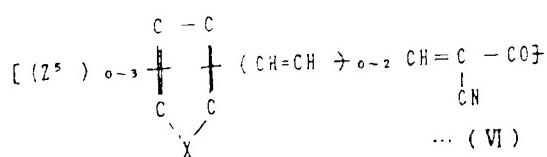
タトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘキシリ)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘプチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸で表わされる7-アルキル置換 2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体

2-シアノ-5-(メチル)-7-(メチル)-
2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(
メチル)-7-(n-プロピル)-2,4,6-ヘ
プタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)-
7-(n-ブチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、
2-シアノ-5-(メチル)-7-(n-ベンチ
ル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-
5-(メチル)-7-(n-ヘキシル)-2,4,6-
-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)
-7-(n-ヘプチル)-2,4,6-ヘプタトリエ
ン酸で表わされる7-アルキル置換、5-メチル
-2-シアノ-7-アタトリエン酸誘導体

2-シアノ-7-(メチル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-アロヒル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-

(n-ブチル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘンチル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘキシル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘアチル)-2,4,6-オクタトリエン酸で表わされる7-アルキル置換-2,4,6-オクタトリエン酸誘導体等を挙げることができる。

別的好ましい模様として、一般式(VI)で表わされる残基がある。



ここで Z^5 は、H-、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 O_2N- 、 $R^{21}O-$ 、 $R^{22}S-$ 、 $NC-$ 、あるいは $R^{23}R^{24}N-$ の一種を示す。 R^{21} から R^{24} はH-、または $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。Xは-S-、-O-、>NR²⁸の一種を示し、

(5-ニトロ-3-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ-2-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ-3-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-クロロ-3-インドリル)-2-シアノプロベン酸等の3-(ヘテロ基含有五員環)置換-2-シアノプロベン酸類。

2-シアノ-5-(3-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-メチル-3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-メチル-2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸等の5-(ヘテロ基含有五員環)置換-2,4-ペンタジエン酸誘導体。

五つはH-、または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を示す。

このようなヘテロ基含有残基(VI)を基本骨格とするカルボン酸として、3-(3-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(3-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(2-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(2-インドリル)-2-シアノプロベン酸、3-(3-インドリル)-2-シアノプロベン酸、3-(N-メチル-3-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(N-メチル-2-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(N-エチル-3-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(N-エチル-2-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(N-ブチル-3-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(N-ブチル-2-ビロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ-2-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ-3-フリル)-2-シアノプロベン酸、2-シアノ-5-(N-エチル-3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-ブチル-2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-3-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-2-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-3-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸等の5-(ヘテロ基含有五員環)置換-2,4-ペンタジエン酸。

タジエン酸、2-シアノ-5-(N-エチル-3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-エチル-2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-ブチル-3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(N-ブチル-2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-3-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-2-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-3-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-2-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ-3-ビロリル)-2,4-ペンタジエン酸等の5-(ヘテロ基含有五員環)置換-2,4-ペンタジエン酸誘導体。

2-シアノ-7-(3-チエニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-チエニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-ビロリル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-メチル-2-ビロリル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-メチル-3-ビロリル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸。

酸、2-シアノ-7-(2-ヒドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-アクリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-メチル-3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-エチル-3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-エチル-2-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-ブチル-3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-ブチル-2-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-ニトロ-2-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-ニトロ-3-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、

2-シアノ-7-(5-ニトロ-2-チエニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-ニトロ-3-チエニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸等で表わされる7-(ヘテロ基含有五員環)置換-2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体が挙げられる。

かかる各種カルボン酸グループ(A-1)～(A-5)のいずれについてもこれらの共役カルボン酸の二重結合の相互の位置は、トランス体になっていることが構造上安定で、且つ非線形光学効果を効率よく発現するうえで好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明におけるBとしては、-OH・光学活性アミン塩を示すものが先ず挙げられる。

ここで光学活性アミン種としては、以下の3つのグループに分けられる。

グループ(B-1)に属する光学活性アミンとしては、1-フェニルエチルアミン、1-α-ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミ

ン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシンがある。

このアミン群からの塩はSHG発光能がかなり大きく、成形性が容易である利点を有する。

又、グループ(B-2)に属する光学活性アミンとしては、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミンがある。

このアミン群からの塩は、SHG発光能が比較的大きく、レーザ光耐損傷性に優れている利点を有し、長時間のレーザ光の露光に対しても燃焼・炭化のような物理的損傷を受けにくい傾向にある。

第3のグループ(B-3)に属する光学活性アミンとしては、光学活性なα-アミノ酸、または、光学活性なβ-アミノ酸の誘導体が好適に選ばれる。該アミノ酸は、光学活性であれば、L-体でもO

ー体でもいずれでもよい。

本発明に用いられるα-アミノ酸誘導体は、そのカルボン酸残基が炭素数1から20までの炭化水素エステル基、または炭素数1から20までの炭化水素の1級、または2級アミド基であることが望ましい。特に、酸性アミノ酸では、カルボン酸基が複数存在するので、そのいずれをも変性することが望ましい。一方、塩基性アミノ酸では、上記共役カルボン酸と造塩しうるアミノ基が、複数個存在するために、そのうちの一部がアミド基、イミド基、ウレタン基で変性されていてもかまわない。また、α-アミノ酸は、分子内で造塩することがあり、特に、塩基性アミノ酸の場合は、分子内造塩の結果、塩基性のアミノ残基を塩形成に有利に用いられる。

かかるアミン群(B-1)～(B-3)は、いずれも塩基性が強く、容易にカルボン酸と安定な塩を形成する。塩の形成は、通常の中和反応によればよく、溶液、固相、何れの状態でもよい。

光学活性の純度を維持するためには、余り高温

で行うのは好ましくなく、塩形成の発熱を抑制する工夫が望ましい。塩の形成により溶解性は、出発材料と大幅に異なることが多く、塩形成の存在を容易に確認でき、且つ精製も容易である。

かくして得られたカルボン酸の光学活性アミン塩は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

更に異なる好ましいBとしては、 $-NR^4Y$ で示されるアミド誘導体がある。

ここで R^4 は、水素または一重結合を示し、Yは $- (CH_2)_n CQ^1 Q^2 Q^3$ （ここでpは0または1であり、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 は各々異なり、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COOR^{25}$ 、 $-CNR^{26}R^{27}$ 、 $(R^{25} \sim R^{27}$ は-H、または $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を示す）；あるいは、 α -アミノ酸骨格から、アミノ基を除いた残基；あるいは $-CQ^4 Q^5 Q^6$ で、 Q^4 及び Q^5 はあるいは $-CQ^4 Q^5 Q^6$ で、 Q^4 及び Q^5 は

α -アミノ酸並びにその誘導体群については、その各種アミノ酸のカルボキシル基は、エステル基、アミド基等に変性していることが望ましい。かかる例としては、 α -アミノ酸メチルエステル、エチルエステル等のアルキルエステル、 α -アミノ酸アミド、 α -アミノ酸アニリド、あるいは、同一、または異なる α -アミノ酸からのペプタイドであっても構わない。このペプタイドの場合でもカルボキシル末端は、酸構造でないようにすることが必須である。2級アミノ α -アミノ酸として、プロリンが好適に用いられる。

最後の好ましい一般式Yとして、 $+CH_2-NH-$ の環状化合物として、レーアロリノールで示されるような光学活性環状2級アミンを例示することができる。

これらの光学活性アミンはR体、S体何れの立体配置を有してもよい。

又、このような誘導体形成については、対応する上にのべたカルボン酸とアミンからのアミド形成反応であるので、常法により容易に行われる。

ここで、R⁴と同一でのことは、 α -キラルアミン誘導体群を示し、1種の結合はR⁴と結ばれるものであることを示す。

かかる一般式Yは、以下のように4群にわけることができる。

即ち、p=0の場合の α -キラルアミン誘導体群であり、かかる α -キラル置換1級アルキルアミンとしては、1-メチルプロピルアミン、1-エチルプロピルアミン、1-メチルブチルアミン、1-メチルベンチルアミン、1-フェニルエチルアミン、1-(α -ナフチル)エチルアミン、1-(ヒドロキシメチル)プロピルアミン、等のような化合物を例示することができる。

又、p=1の場合、 β -キラルアミン誘導体群であり、かかる β -キラル置換1級アルキルアミンとしては、2-メチルブチルアミン、2-メチルベンチルアミン、2-フェニルプロピルアミン、2-(α -ナフチル)プロピルアミン、2-ヒドロキシブチルアミン、等のような化合物を挙げることができる。

即ち、カルボン酸の酸ハライドとアミンとから脱ハロゲン化水素による方法、ジシクロヘキシリカルボジイミドで代表されるような脱水剤によるカルボン酸とアミンからの反応、カルボン酸を一旦 α -ニトロフェニルエステルのように活性エステルに変性された後、アミンとの脱アルコール反応などを用いることができる。

かくして得られる芳香族共役カルボン酸の光学活性アミドは、結晶の形態をとり成形性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に賦形化することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができるが、とりわけ本誘導体は、有機溶剤に対する溶解性が良好であり、賦形性に優れている点に特徴がある。

以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

合成例：

2-シアノ-5-(α -ジメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエノ酸(1)の合成

13.77g の水酸化ナトリウムの 100 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 3.95g を加え、更に搅拌下に 4-ジメチルアミノンナモイルアルデヒド 9.56g を加えて 85°C で加热し、40 時間搅拌を継続する。反応終了後、12N の塩酸 50ml に加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を 2 回繰り返し目的物 6.38g を得た。融点 118 ~ 219 °C、元素分析値 C 68.40 %, H 5.88 %, N 11.30 % であり、計算値 C 69.53 %, H 5.84 %, N 11.56 % と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：2216 cm⁻¹ に CN 基、1673 cm⁻¹ に COO 基、1615, 1580, 1551 cm⁻¹ にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMR スペクトルには、3.08 ppm にメチル基による吸収、6.80, 7.60 ppm にベンゼン環に基づく AB 型吸収を認めた。エタノール中の λ_{max} は、440 nm であった。

合成例 2

2-シアノ-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-アロベン酸(2) の合成2.4-ペンタジエン酸(3) の合成

p-メトキシスチレンとオキシ三塩化リンとから得られる (J. Amer. Chem. Soc., 78, 3209 (1956) 記載の方法に準拠) p-メトキシシンナムアルデヒド（融点 45.5°C）16.2g 並びに、水酸化ナトリウム 4.8g、及びシアノ酢酸メチル 11.3g を用いて、合成例(1) と全く同じ方法で合成した。エタノールからの再結晶により収率 69% で融点 240 °C の針状結晶を得た。元素分析値 C 68.11 %, H 4.81 %, N 6.10 % となり、計算値 C 68.10 %, H 4.85 %, N 6.11 % と良い一致を示した。NMR スペクトルには、3.83 ppm にメチル基、7.02 ~ 7.64 ppm 付近にダブレットのベンゼン環、7.09, 7.59, 8.06 ppm に -CH= に基づくビーグーを認めた。エタノール中の λ_{max} は、372 nm であった。

合成例 4

2-シアノ-3-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-2-アロベン酸(4) の合成

3,4-(メチレンジオキシ)ベンザルデヒド

13.77g の水酸化ナトリウムの 400 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 34.86g を溶解させた後、窒素雰囲気下に 4-ジメチルアミノベニズマルデヒド 34.01g を加え、エタノール 200 ml を加えて均一溶液とする。環流下、3 小時搅拌を続けた後、12 段定塩酸に反応液を加え沈殿を得る。この固体を、メタノール / エタノール混合液で再結晶を 2 回繰り返し 13.51g の針状結晶を得た。NMR スペクトルには、3.03 ppm にメチル基、6.84 ~ 6.92 ppm 及び 7.93 ~ 7.95 ppm にそれぞれダブルレットのベンゼン環、8.25 ppm に -CH= に基づくビーグーを認めた。

収率 31%、融点 226 ~ 228 °C、元素分析値 C 66.82 %, H 5.56 %, N 12.76 % となり、計算値 C 66.14 %, H 5.60 %, N 12.96 % と良い一致を示した。エタノール中の λ_{max} は、399 nm であった。

合成例 3

2-シアノ-5-(4-ジメトキシフェニル)-

30.32g を 14.20g の水酸化ナトリウムとシアノ酢酸メチル 33.75g を含む水溶液に加え、95°C で 16 時間搅拌を継続する。反応終了後、希塩酸水溶液に加え、淡黄色の固体を得た。

この固体を、エタノールを用いて再結晶し、融点 233 °C の結晶を得た。このものの元素分析値 C 61.01 %, H 3.21 %, N 6.37 % であり、計算値 C 60.83 %, H 3.26 %, N 6.45 % と良い一致を示した。

赤外吸収スペクトルは、波数 2224 cm⁻¹ に -CN の、1677 cm⁻¹ に -COO- の、1575 cm⁻¹, 1293 cm⁻¹ に共役系の吸収が認められた。又、NMR スペクトルには、-CH₂- (6.19 ppm s), -CH= (8.22 ppm s), ベンゼン環に基づく -H (7.12, 7.43, 7.68 ppm) が観測された。

合成例 5

2-シアノ-3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-アロベン酸(5) の合成

9.19g の水酸化ナトリウムの 150 ml 水溶液にシ

ア、酢酸メチル 10.50g を加え、更に攪拌下に 3,4-ジメトキシベンツアルデヒド 23.38g を加えて 85℃に加熱し、40時間攪拌を継続する。反応終了後、11N の塩酸 50ml に加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を 2 回繰り返し目的物 9.84g を得た。融点 206.13℃、元素分析値 C 61.94%、H 4.78%、N 6.04% であり、計算値 C 61.79%、H 4.76%、N 6.01% と良い一致を示した。

赤外吸収スペクトル：2221cm⁻¹に CN 基、1716cm⁻¹に COOH 基、1596、1573、1512cm⁻¹にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMR スペクトルには、3.97~4.01ppm にメチル基による吸収、7.00、7.55、7.88ppm にベンゼン環に基づく A BX 型吸収を認めた。エタノール中の λ_{max} は、353nm であった。

合成例 6

2-シアノ-3-(2,4-ジニトロフェニル)-2-プロベン酸(6)の合成

3,4-ジメトキシベンツアルデヒドの代わりに、2,4-ジニトロベンツアルデヒドを用いる以外は、合成例 5 とまったく同様に、2-(3,4-ジニトロフェニル)-1-シアノ-1-プロベン酸(6)を得た。融点 210℃で、元素分析値 C 46.00%、H 1.98%、N 16.03% であり、計算値 C 46.53%、H 1.92%、N 15.97% と良い一致を示した。

合成例 7

2-シアノ-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸(7)の合成

3,4-ジメトキシベンツアルデヒドをオキシβ 塩化リソと反応させて得られた、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-ホルミル-1-プロベン酸を出発原料にして、合成例 1 とまったく同じようにして、4-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-シアノ-1,3-ペンタジエン酸(7)の結晶、融点 190℃を得た。元素分析値 C 64.00%、H 5.15%、N 5.62% であり、計算値 C 64.85%、H 5.06%、N 5.40% と良い一致を示した。

合成例 8~14

これまでに述べた方法で、対応するアルデヒドとシアノ酢酸メチルを用いて、表 1 に示す化合物(8)~(14)を合成した。

表 1 芳香族誘導体の合成

化合物番号	構造	元素分析 (炭素、水素、窒素) Found / C : Calcd	融点 (°C)	λ_{max} (nm)
8	$p-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 54.91 2.93 12.80 C 55.05 2.75 12.84	208	302
9	$p-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 65.10 4.64 6.71 C 65.02 4.96 6.89	229	320
10	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 69.58 4.36 8.03 C 69.35 4.08 8.09	210	295
11	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 72.50 4.60 7.01 C 72.34 4.56 7.04	212	320
12	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 74.75 4.88 6.35 C 74.64 4.93 6.22	238	360
13	$m-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 70.69 6.67 12.37 C 71.18 6.88 12.46	166	296
14	$p-\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	P 73.55 8.55 4.15 C 73.43 8.53 4.08	82	-

 λ_{max} の測定はメタノール中で実施

合成例 1 5

トランス、トランス、トランス、2-シアノ-7-(n-ペンチル)-2,4,6-ヘアトリエン-1-カルボン酸(15)の合成

トランス、トランス-2,4-デカジエナル 14.85g を、6.87g の水酸化ナトリウム、及び 16.40g のシアノ酢酸メチルを含む 150 ml の水溶液に加え、100 °C にて 16 時間加熱攪拌を継続する。反応終了後、過剰の塩酸水溶液に投入し粘調な固体を得た。これを、n-ヘキサンから再結晶し、融点 98~102 °C の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 70.00 %、H 7.75%、N 6.27% であり、計算値の C 71.19 %、H 7.83%、N 6.39% と良い一致を示した。赤外吸収スペクトルは、波数 2211 cm⁻¹ に -CN の、1609 cm⁻¹ に -COO- の、1561 cm⁻¹、996 cm⁻¹ に 共役系の吸収が認められた。又、NMR スペクトルには、-CH=CH- (6.25~7.95 ppm)、及び長鎖 CH₂-、CH- 基の吸収が 0.85~2.2 ppm に認められ、積分強度も計算値と一致した。

合成例 1 6

トランス、トランス-2-シアノ-5-(n-ヘチル)-2,4-ペンタジエン酸(16)の合成

トランス-2-デセナールを出発原料にする以外には実施例 1 と同じようにして、合成、精製を行い結晶を得た。元素分析値は、C 71.20 %、H 8.90%、N 6.17% であり、計算値の C 70.55 %、H 8.67%、N 6.33% と良い一致を示した。

合成例 1 7

2-シアノ-3-(2-チエニル)-1-プロパン酸(17)の合成

水酸化ナトリウム 20.97g、シアノ酢酸メチル 46.11g を含む 160 ml 水溶液にチオフェン-2-カルボキシアルデヒド 40.08g を加え、90 °C にて 9 時間加熱攪拌を行う。反応終了後、過剰の塩酸に加え、固体を回収する。これをエタノールで再結晶し、針状結晶を得た。融点 234 °C であり、元素分析値は、C 53.63 %、H 2.69%、N 7.80%、S 17.70 % であり、計算値 C 53.61 %、H 2.82%、

N 7.82%、S 17.69%と良い一致を示した。NMRでは、7.34 ppm、8.62 ppm、及び8.17 ppmにチオフェン環のプロトン、8.55 ppmに β 位のプロトンを観察した。エタノール中 λ_{max} は、335 nmであった。

合成例 18

2-シアノ-3-(3-チエニル)-2-アロペノン酸(18)の合成

チオフェン-2-カルボキシアルデヒドの代わりに、チオフェン-3-カルボキシアルデヒドを用いて、合成例1と同様に反応を行い、化合物(2)を得た。融点211 °C、元素分析値は、C 53.73%、H 2.71%、N 7.73%、S 17.52%であり、計算値C 53.61%、H 2.82%、N 7.82%、S 17.89%と良い一致を示した。エタノール中 λ_{max} は307 nmであった。

合成例 19

2-シアノ-3-(2-ヒロール)-2-アロペノン酸(20)の合成

合成例 21

2-シアノ-5-(2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸(21)の合成

3-(2-フリル)アクロレン24.7gを用いる以外は、合成例1と同様に反応を行い、化合物(5)を得た。この化合物の融点は220 °Cであり、元素分析値、NMRから構造が確認された。エタノール中 λ_{max} は368 nmであった。

合成例 22

2-シアノ-7-(2-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸(22)の合成

5-(2-フリル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸(21)を合成例3で示されたオキシ三塩化リンでの酸化反応で得られたアルデヒドを原料にして、合成例21と同様にして合成した。NMRスペクトルより、トランス構造であることを認めた。

合成例 23

2-シアノ-3-(3-インドリル)-2-アロペノン酸(23)の合成

シアノ酢酸メチル36.93gと水酸化ナトリウム16.94gを水260 mlに溶解させた後、ヒロール-2-カルボキシアルデヒド23.80gを添加、95°Cで30時間加熱攪拌後、塩酸に添加、生成する固体をエタノール-メタノール混合溶媒で再結晶し、融点213 °Cの結晶を得た。この固体の元素分析値は、C 59.34%、H 3.82%、N 17.26%であり、計算値C 59.25%、H 3.73%、N 17.28%と良い一致を示した。

合成例 20

2-シアノ-3-(2-フリル)-2-アロペノン酸(20)の合成

フルフラールを用いる以外は、合成例1と同様に合成反応を行い、化合物(4)を得た。融点219 °C。この固体の元素分析値は、C 59.02%、H 2.95%、N 8.53%であり、計算値C 58.89%、H 3.10%、N 8.59%と良い一致を示した。エタノール中 λ_{max} は330 nmであった。

2-シアノ-3-(3-インドリル)-2-アロペノン酸(23)の合成

インドール-3-カルボキシアルデヒド21.34g、水酸化ナトリウム9.47g、シアノ酢酸メチル23.46gを用いて合成例1と同様の反応を行い、収率33.5%で淡黄色フレーク状結晶を得た。融点230 °C。この固体の元素分析値は、C 68.33%、H 3.77%、N 13.29%であり、研磨地C 67.92%、H 3.80%、N 13.20%と良い一致を示した。エタノール中 λ_{max} は378 nmであった。

実施例

{ 第2高調波発生強度の評価 }

第2高調波の発生の測定については、エス・ケー・クルツ(S. K. Kurtz)等によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.)39巻3798頁(1968年刊)中に記載されている方法に準拠して、本発明の化合物の粉末に対して行った。入射線源としては、YAGレーザ(2 kHz×2 Hzパルス)の1.06 μmの光線を使用。

ガラスセル中に毛細した粉末サンプルに照射し、入射波をフィルターで除去し、更に入射光強度の影響を避けるために、セル表面の法線方向より 15° の方向に発生した緑色光の強度を検知することにより行った。比較用のサンプルとして、予め粉砕し、粒径分別した粒径50~90μの尿素粉末、あるいはm-ニトロアニリンの粉末を用いた。レーザ光耐性については、レーザ光をサンプルに照射し、照射前後の外形変化を自視観測することを行った。一般に、基本性能の測定には、レーザ光強度が強いために、非焦点位置で行った。

実施例 1

合成例1で得られたカルボン酸(1) 2.39g をテトラハイドロフラン150 mlに溶解させ、攪拌下にL-(-)-1-フェニルエチルアミン1.18g を加えた。瞬時に沈殿が発生し、これを沪過して、橙赤色固体3.16g を回収した。この固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶 2.16g を得た。この結晶の元素分析値C 72.70 %、H 6.68 %、N 11.63 %であり、カルボン酸(1)とフェニルエチルアミンが1:1で塩形成を仮定した計算値C 72.49 %、H 6.95 %、N 11.56 %と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：2400~3200cm⁻¹にカルボキシレートが認められ、カルボン酸(1)では、1673cm⁻¹に吸収のあったC=O基は、1620cm⁻¹付近にシフトし、造塩の存在を認めた。NMRスペクトルには、カルボン酸(1)に帰属できる2.95ppm にメチル基による吸収、6.74~7.50ppm にベンゼンの吸収を認めると共に、1-フェニルエチルアミンのメチル基による吸収を1.50ppm に認めた。吸収強度の相対比は、2:1となり、元素分析からのカルボン酸/アミンの1:1の造塩が確認された。また、この塩のエタノール中の入_{max}は、420nm であり、対応するカルボン酸(1)のそれに比べて20nm低波長変化していることが認められた。このものの融点は188℃であり、メタノール中でのNa-D線での旋光度 $[\alpha]$ は-15度であった(C = 0.597)。この粉末にNd-YAG レーザの1.06μの光を照射し、第2

高調波発生能を調べたところ、m-ニトロアニリンの約3倍の強度を示した。

実施例 2

合成例で示されるカルボン酸(12)を用いて、実施例1と同様に、THF溶液中でL-(-)-1-フェニルエチルアミンとの造塩を行った。時間と共に結晶が析出した。この結晶をメタノール/エタノール混合溶媒で再結晶し、融点172℃の淡黄色の結晶を得た。この結晶の元素分析値C 75.98 %、H 6.18 %、N 8.06 %であり、カルボン酸(12)とフェニルエチルアミンが1:1で塩形成を仮定した計算値C 76.26 %、H 6.41 %、N 8.09 %と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：2400~3200cm⁻¹に幅広いカルボキシレートの吸収並びに、カルボン酸(12)では、1673cm⁻¹に吸収のあったC=O基は、1620cm⁻¹付近にシフトし、造塩の存在を認めた。

NMRスペクトルは、カルボン酸とアミンの1:1造塩を示唆する積合強度を示した。メタノール

中のNa-D線での旋光度 $[\alpha]$ は+0.97度であった(C = 0.597)。

この塩のエタノール中の入_{max}は355nm であり、対応するカルボン酸(1)のそれに比べて5nm低波長変化していることが認められた。この粉末にNd-YAG レーザの1.06μの光を照射し、第2高調波発生能を調べたところ、m-ニトロアニリンの約1.8倍の強度を示した。

実施例 3~12

実施例1と同様の手法で、各種カルボン酸の光学活性アミン塩の形成と第2高調波発生強度について以下の表2にまとめた。

表 2

Exam.	カルボン酸 アミン	融点 (°C)	元素分析値 (実測値/計算値)	旋光度 [α]D	λmax (nm)	SHG能 (対m-NA)
3	11 PEA	147	C : 74.92%, H : 6.14%, N : 8.77% (C : 74.96%, H : 6.30%, N : 8.74%)	-2.01	325	1.2
4	2 PEA	177	C : 70.69%, H : 6.67%, N : 12.37% (C : 71.18%, H : 6.88%, N : 12.46%)	-0.33	385	0.4
5	9 PEA	136	C : 69.96%, H : 6.04%, N : 8.61% (C : 70.34%, H : 6.23%, N : 8.64%)	-0.88	320	0.3
6	10 PEA	164	C : 72.82%, H : 5.98%, N : 9.58% (C : 74.45%, H : 6.26%, N : 9.65%)	-0.73	288	0.1
7	13 PEA	149	C : 70.41%, H : 6.23%, N : 8.62% (C : 70.34%, H : 6.23%, N : 8.62%)	--	285	0.3
8	5 PEA	207	C : 67.74%, H : 6.12%, N : 7.94% (C : 67.77%, H : 6.27%, N : 7.91%)	--	333	0.2
9	4 PEA	176	C : 67.79%, H : 5.37%, N : 8.21% (C : 67.43%, H : 5.37%, N : 8.28%)	--	337	0.3
10	8 PEA	154	C : 63.31%, H : 4.78%, N : 12.25% (C : 63.70%, H : 7.94%, N : 12.38%)	+2.35	302	0.1
11	23 PEA	175	C : 71.90%, H : 5.64%, N : 12.52% (C : 72.04%, H : 5.76%, N : 12.61%)	--	358	0.1
12	20 PEA	150	C : 67.90%, H : 5.64%, N : 9.52% (C : 67.58%, H : 5.68%, N : 9.85%)	--	320	0.2

PEA : L-(-) -フェネチルアミン

実施例 1 3

合成例 4 で得られたカルボン酸(4) 0.67g をテトラハイドロフラン 7ml に溶解させ、これに光学活性の R-(-) - α-ナフチルエチルアミン 0.92g を加えた。

発生する固体を沪過し、エタノールで再結晶した。融点 171 °C、NMRスペクトルは、カルボン酸(4) の吸収ピークと α-ナフチルエチルアミンの吸収ピークの積分強度比は、1 : 1 となっており、元素分析値は C 71.55%, H 5.20%, N 7.21% であり、カルボン酸とアミンの 1 : 1 の塩形成を考えた計算値の C 71.55%, H 5.26%, N 7.20% と良い一致を示した。このようにして得られた結晶を細粉化し、第 2 高調波の発生を検討したところ、尿素の約 1.5 倍の発光を示すことが確認された。

実施例 1 4

合成例 1 で得られたカルボン酸(1) 0.93g をテトラハイドロフラン 10ml に溶解し、それに S-

(-) - 1 - (α-ナフチル) エチルアミン 0.70g を加えた。生成する固体を回収し、テトラハイドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点 171 °C の結晶を得た。このサンプルのメタノール中の旋光度 [α]D は、-30.0 度 (C = 0.04)、λmax = 421nm であり、実施例 1 の最大吸収波長にはほぼ一致した。この結晶の第 2 高調波発生能力は、尿素の 3.9 倍であり、更にこの結晶粉末を長時間レーザ光に曝しても見かけ状の損傷は認められなかつた。

実施例 1 5 ~ 1 9

実施例 1 4 と同様の方法で、各種カルボン酸の光学活性アミン塩を作成し、第 2 高調波発生能を調べた。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン	第2高調波
			発生能 ¹⁾
15 合成例 5	1-フェニル-1-カルボン酸	アミン	1.5
16 合成例 7	1-フェニル-1-カルボン酸	アミン	5.0
17 〃	1-(R-(-)-アミノ)エチルアミン		3.5
18 合成例 5	1-フェニル-1-カルボン酸	アミン	2.0
19 〃	1-フェニル-2-アミノカルボン酸		2.5

1) 対尿素粉末

実施例 20

合成例 17 で得られたチオフェン含有カルボン酸(17) 1.54g をテトラハイドロフラン 40ml に溶解し、それに光学活性の R-(-)-1-アミノフェニルアミン 1.46g を加えた。析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点 171 °C

S 10.57 % であり、カルボン酸のアミン塩であると仮定した計算値 C 63.97 %、H 5.38%、N 9.33 %、S 10.17 % と良い一致を示した。また、NMR スペクトルは、合成例 18 のカルボン酸とフェニルアミンの吸収ピークの成分強度比が 1 : 1 になっていることが確認された。この結晶の第2高調波発生能力は、尿素の 3 倍であった。このサンプルのエタノールの最大吸収波長は 322nm であった。

実施例 22

合成例 21 で得られたカルボン酸(21) 0.99g をテトラハイドロフラン 40ml に溶解し、それに光学活性の R-(-)-1-アミノフェニルアミン 0.78g を加えた。R-ヘキサンを添加して、析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点 121 °C (分解点) の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 69.55 %、H 5.95%、N 9.00% となり、合成例カルボン酸(21) の光学活性アミン塩の計算値 C 63.65 %、H 5.86%、N 9.03% と良い

(分解点) の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 63.85 %、H 5.15%、N 9.30%、S 10.40 % であり、カルボン酸の 1 : 1 のアミン塩であると仮定した計算値 C 63.97 %、H 5.18%、N 9.33 %、S 10.17 % と良い一致を示した。また、NMR スペクトルは、合成例 17 のカルボン酸とフェニルアミンの吸収ピークの積分強度比が 1 : 1 になっていることが確認された。最大吸収波長は、322nm であり、この結晶を細粉化して第2高調波発生を測定したところ、尿素の 2 倍程度の緑色の発色が観測された。

実施例 21

合成例 18 で得られた 3-置換チオフェンカルボン酸(18) 1.51g をテトラハイドロフラン 20ml に溶解し、それに R-(-)-1-アミノフェニルアミン 1.20g を加えた。生成する固体を回収し、テトラハイドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点 169 °C (分解) の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 63.82 %、H 5.07%、N 9.31%、

一致を示した。Nd-YAG レーザの光で、尿素の 3 倍程度の発光が観測された。このサンプルのエタノール中の最大吸収波長は 350nm であった。

実施例 23

合成例 12 で得られたトリエンカルボン酸(12) 3.20g をテトラハイドロフラン 50ml に溶解させ、攪拌下に R-(-)-2-アミノ-1-ブタノール 2.50g を加えた。瞬時に沈殿が発生し、これを汎過して黄色固体 3.00g を回収した。この固体をエタノール / メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶 2.1g を得た。このものの融点は 187 °C であり、メタノール中での Na-D 線での旋光度は -16 度であった。本サンプルのメタノール中の吸収極大は、355nm であった。

この粉末の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の 33 倍の強度を示した。

実施例 24 ~ 42

実施例 23 と全く同様に、各種カルボン酸と光

光学活性アルコールアミンとの造塩反応を行い、得られた結晶の第2高調波発生能を測定した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミンの塩基	S.G.	発生能				
				実施例	カルボン酸	光学活性アミンの塩基	S.G.	発生能
24	23	1-7ミノ-2-ブロボ-/M	3.0	37	17	1-7ミノ-1-ブロボ-/M	1.5	
25	1	2-7ミノ-1-ブタ-/M	6.9	38	4	M	1.3	
26	2	M	1.8	39	20	M	3.8	
27	13	M	1.2	40	10	2-7ミノ-1-ブタ-/M	5.0	
28	2	1-7ミノ-2-ブロボ-/M	39.0	41	21	M	3.6	
29	10	M	1.1	42	19	M	3.1	
30	1	M	26.0					
31	12	M	1.1					
32	2	2-7ミノ-1-ブロボ-/M	0.5					
33	10	M	0.2					
34	12	2-7ミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-ブロバンジオール	0.7					
35	12	2-ジメチルアミノ-1-7ミノ-1-ベンジル-1-ブロボノール	0.6					
36	17	2-7ミノ-1-ブタ-/M	3.0					

タノール溶液中での吸収極大は370nmであった。ひょうそ以外の比較に用いた2-メチル-4-ニトロアニリンの粉末が、本測定条件で融解、炭化するのに対して、本サンプルは発光性の経時変化は認められず、良好な耐光損傷性のあることが認められた。

実施例4-4

実施例4-3で、光学活性アミンとして、R-(-)-1-アミノ-2-ブロボノールを用いる以外は、全く同様にアミン塩を形成させた。この塩の第2高調波発生能は、尿素の約4倍であり、長時間レーザ光に曝しても発光能の経時変化は認められず、高い光損傷性が認められた。

実施例4-5

実施例4-3で、カルボン酸を合成例(5)で得られた、ジメトキシ化合物(5)を用いて同様の造塩を行い長時間のレーザ光に曝したが、発光能は変化せず、耐損傷性の良好なことが認められた。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	S.G.	発生能
37	17	1-7ミノ-1-ブロボ-/M	1.5	
38	4	M	1.3	
39	20	M	3.8	
40	10	2-7ミノ-1-ブタ-/M	5.0	
41	21	M	3.6	
42	19	M	3.1	

実施例4-3

合成例7に示されたジメトキシ置換共役カルボン酸(7) 0.89g を、THF 10ml に溶解させ、これに右旋性のR-(-)-2-アミノ-1-ブタノール 0.42g を得た。析出する沈殿を汎過、エタノールで再結晶し、融点130.5℃の白色結晶を得た。この固体のNMRスペクトルは、対応するカルボン酸とアミンがモル比で1:1と形成されていることを示唆する積分強度が得られた。この結晶を細粉化して、第2高調波を測定したところ尿素の5.8倍の発光能が観測された。このサンプルのエ

実施例4-6

1-フェニルアラニンエチルエステル塩酸塩 2.30g を50mlのエーテルに懸濁させる。これにトリエチルアミン 0.96g を添加し、水30mlを加える。上澄みのエーテル相を10ml採取した。この溶液を予め作成してある上記カルボン酸(1) 0.26g のT HF 6ml溶液に添加した。時間と共に針状結晶が得られた。この結晶の分解点は、180℃であった。この結晶粉末の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の15倍の強度を示した。

実施例4-7

レバリンメチルエステル塩酸塩 3.30g を50mlエーテルに懸濁し、トリエチルアミン 1.89g を添加し、レバリンメチルエステルのエーテル溶液を得た。別途作成した上記カルボン酸(2) 0.128g の10mlのT HF 溶液に添加し針状結晶を回収した。この結晶粉末の第2高調波発生能を調べたところ、表その3倍の強度を示した。

実施例 4 8～54

実施例 1～2 と同様に各種カルボン酸の α -アミノ酸エチルのアミン塩をもとめて、その第2高調波発生能を調べた。結果を表に示した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	S H G 発生能 ¹²
48	10	L-フェニルアラニンメチルエチル	16
49	11	"	10
50	8	"	5
51	10	"	7
52	13	"	5
53	15	"	4
54	19	"	4
55	1	L-バリンメチルエチル	12
56	11	"	15
57	14	"	4
58	12	"	18
59	16	"	3
60	1	D-フェニルアラニンメチルエチル	10

り、計算値 C 79.44%、H 6.00%、N 9.26% と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：3364cm⁻¹に -NH- 基、2216cm⁻¹に CN 基、1649cm⁻¹及び 1522cm⁻¹にアミド I, II の存在を認めた。ジオキサン中の λ_{max} は 336nm であった。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の 11 倍の強度が観測、また、長時間のレーザ光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例 6 6

S-(+)-フェネチル-2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド(33)の合成

化合物(12)を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物(11)の酸クロライド(融点 143 °C) 1.79g を、S-(+)-フェネチルアミン 1.06g、ビリジン 0.70g を溶解した THF 30ml に激烈に搅拌しながら加えた。反応終了後、大量の水に反応物を加え、析出する沈殿を汎過、再結晶して結晶 1.6g を得た。

融点 128 °C、元素分析値 C 80.74%、H 5.10%、

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	S H G 発生能 ¹²
61	6	D-フェニルグリシンメチルエチル	5
62	7	"	11
63	1	D-N-ペソツイド-L-アラニ ンエチルエチル	3
64	7	"	3

(1) 耐尿素比較値

実施例 6 5

S-(+)-フェネチル-2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド(32)の合成

化合物(11)を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物(11)の酸クロライド 3.3g を、S-(+)-フェネチルアミン 1.8g、トリエチルアミン 5g を溶解したジオキサン 20ml に激烈に搅拌しながら加えた。室温で 3 時間搅拌の後、大量の水に反応物を加え、析出する沈殿を汎過、再結晶して、黄色針状結晶 2.7g を得た。融点 117 °C、元素分析値 C 79.50%、H 6.05%、N 9.30% であ

N 8.66% であり、計算値 C 80.44%、H 5.15%、N 8.53% と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：3360cm⁻¹に -NH- 基、2216cm⁻¹に CN 基、1649cm⁻¹及び 1522cm⁻¹にアミド I, II の存在を認めた。エタノール中の λ_{max} は、370nm であった。

NMR スペクトルでは、フェネチル基のメチル基が、1.57ppm に、-CH= に基づく吸収が 7.99, 6.79~7.05, 6.82ppm に観測され、構造を確認した。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の 1.1 倍の強度が観測、また、長時間のレーザ光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

実施例 6 7

S-(+)-(α-ナフチルエチル)-2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド(34)の合成

化合物(12)と S-(+)-(α-ナフチル)エチルアミンの当量混合物の乾燥 THF 溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、一晩搅拌を

行い、析出するジシクロヘキシル尿素を沪別したのち母液を濃縮。これをエタノール／メタノール混合液から再結晶し、白色固体を得た。融点100°Cであり、赤外吸収スペクトル：3360cm⁻¹に-NH基、1220cm⁻¹にC-N基、1650cm⁻¹及び1522cm⁻¹にアミドI、IIの存在を認めた。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の4倍の強度が観測、また、長時間のシーザ光の照射にも殆んど変化が認められなかつた。

実施例6.8～7.2

各種カルボン酸と光学活性アミンから、表3に示される光学活性酸アミドを得た。

表 3 光学活性酸アミド

化合物番号	カルボン酸成分	アミン成分	合成法	融点(°C)	SHG
68	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH=C(CN)COOH	PRO	DCC	135	W
69	p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=C(CN)COOH	S-(-)PEA	CL	126	S
70	H-C ₆ H ₄ -CH=C(CN)COOH	R-(-)-sBA	CL	98	W
71	p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=CH-CH=C(CN)COOH	"	"	140	S
72	C ₆ H ₅ -CH=CH-CH=CH-CH=C(CN)COOH	S-(-)PEA	DCC	158	S

PRO : L-プロリノール

S-(-)PEA : S-(-)-フェネチルアミン

R-(-)-sBA : R-(-)-2-アミノ-1-ブタノール

DCC : ジシクロヘキシルカルボジイミド法(実施例6.7準拠)

CL : 酸クロライド法(実施例6.6準拠)

W : 弱い発光(緑色観測)

S : 強い発光

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田純博

